

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **04130009 A**

(43) Date of publication of application: **01.05.92**

(51) Int. Cl

**C01B 33/037**  
**H01L 21/208**  
**H01L 31/04**

(21) Application number: **02248883**

(22) Date of filing: **20.09.90**

(71) Applicant: **KAWASAKI STEEL CORP OSAKA  
TITANIUM CO LTD**

(72) Inventor: **ARAYA MATAO  
KANEKO KYOJIRO**

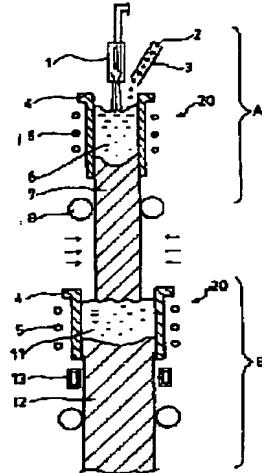
**(54) PRODUCTION OF HIGH PURITY SILICON INGOT**

**(57) Abstract:**

**PURPOSE:** To continuously produce high purity silicon for solar cells from low-cost raw silicon by melting a silicon ingot taken out in a first process in a bottomless crucible, solidifying the molten silicon in one direction and continuously taking out the resulting ingot.

**CONSTITUTION:** Steam-added hot plasma generated from a generator 1 is blown on the surface of a molten silicon bath 6 in a casting mold 4 and raw silicon 2 is fed from a chute 3 and melted with high-frequency power supplied to a high-frequency coil 5. The solidified part 7 of the bath 6 is continuously taken out of the mold 4 as a silicon ingot with guide rolls 8 and this ingot 7 is continuously melted in a bottomless crucible 20 composed of a casting mold 4 and a high-frequency coil 5 to form a molten silicon bath 11. This bath 11 is cooled from the lower part and an ingot 12 for silicon wafers is continuously produced.

**COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio**



⑩ 日本国特許庁 (JP) ⑪ 特許出願公開  
 ⑫ 公開特許公報 (A) 平4-130009

⑬ Int. Cl. <sup>5</sup> C 01 B 33/037 H 01 L 21/208 31/04	識別記号 M	庁内整理番号 6971-4C 7353-4M	⑭ 公開 平成4年(1992)5月1日 7522-4M H 01 L 31/04 審査請求 未請求 請求項の数 3 (全5頁)
--	-----------	------------------------------	---

⑮ 発明の名称 高純度シリコン鉄塊の製造方法  
 ⑯ 特願 平2-248883  
 ⑰ 出願 平2(1990)9月20日

⑱ 発明者 荒谷 夏夫 千葉県千葉市川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究本部内  
 ⑲ 発明者 金子 恒二郎 兵庫県尼崎市東浜町1番地 大阪チタニウム製造株式会社内  
 ⑳ 出願人 川崎製鉄株式会社 兵庫県神戸市中央区北本町通1丁目1番28号  
 ㉑ 出願人 大阪チタニウム製造株式会社 兵庫県尼崎市東浜町1番地  
 ㉒ 代理人 弁理士 小杉 佳男

明細書

1. 発明の名称

高純度シリコン鉄塊の製造方法

2. 特許請求の範囲

1 誘導コイル内に配置され、かつ軸方向の少なくとも一部が周方向で複数に分割された導電性分割片から成る無底るつぼを用い、該無底るつぼ中で、溶融シリコン浴面に原料シリコンを連続的に供給して溶解すると共に酸素含有物質を添加した熱プラズマガスを該浴面に吹付けてシリコンを精製しながら前記無底るつぼより凝固したシリコンを下方に連続的に取出すことを特徴とする高純度シリコン鉄塊の製造方法。

2 第1項記載の方法をシリコン粗精製工程とする第1工程と、第1工程で取出したシリコン鉄塊を別の無底るつぼ中で溶解し、一方向凝固させて連続的に取出す第2工程とからなることを特徴とする高純度シリコン鉄塊の製造方法。

3 第1工程と第2工程の無底るつぼの鉄型を同軸に配設し、第2工程の鉄型の横断面積を第1工程の鉄型の横断面積より大きくしたことを特徴とする請求項2記載の高純度シリコン鉄塊の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は太陽電池用に使用される高純度の多結晶シリコン鉄塊の製造方法に關り、比較的不純物を多く含む安価なシリコンを再溶融し、高純度の太陽電池用シリコンを直接連続製造する方法に関する。

[従来の技術]

太陽電池に用いられるシリコン基板では、太陽電池が所要の半導体特性を保持するためには、シリコン中のB、P、Al、Fe、Tiなどの不純物は1 ppmを越えてはならない。また、基板中の転位等の欠陥も極力低減し、結晶粒界の方向もそろえる必要がある。

このため従来は、原料シリコンとして高価な半

導体用シリコンを用い、これをキャスト法と称する一方向凝固により鋳塊とし、これをスライスして基板としていた。この方法は原料コストが高く、また、キャスト時に鋳型からの不純物の混入がある等の問題があると共に、キャスト工程は多大の労力と資材を必要とし、生産性も低いという問題がある。

これに対して最近、高純度のシリコン原料については、例えば特開昭63-218506号公報に示されるような高周波プラズマによる精製法が提案されている。しかしながら、この方法も精製時に用いる容器からの不純物混入を避けるため、容器との接触部分を残して部分的に溶解する方法をとっており、歩留りが低く、後処理に手間がかかる等の欠点がある。

一方キャスト工程については最近、特願昭63-167194出願において電磁力を利用した溶解法を利用した技術が提案されている。この技術は、Fe、Ti等の重金属を偏析効果によってシリコンを精製することが可能であるが、偏析係数

(固液間の物質の分配比) の大きなB、P等の精製機能が弱く、原料として半導体用シリコンを使用するものである。

#### 【発明が解決しようとする課題】

以上のような従来技術の問題点にかんがみ、本発明は太陽電池用の多結晶シリコン基板を不純物を含む安価な金属シリコンを原料として歩留りよく低成本で製造する方法を提供することを目的とするものである。

#### 【課題を解決するための手段】

本発明は、Si中にB、P、Al、Fe、Tiなどの太陽電池に有害な不純物を各1ppm以上含むシリコンを原料として高純度シリコン鋳塊を製造する方法である。すなわち、本発明は、次の技術手段を特徴とする高純度多結晶Si鋳塊の製造方法である。

- ① 誘導コイル内に配設され、かつ軸方向の少なくとも一部が周方向で複数に分割された導電性の分割片から構成された無底るつぼを用いる。

② この無底るつぼの中で、溶融シリコン浴面に原料シリコンを連続的に供給して溶解すると共に、酸素含有物質を添加した熱プラズマガスを溶融シリコン浴面に吹付けてシリコンを精製しながら、前記導電性の無底るつぼより凝固したシリコンを下方に連続的に取出す。

また本発明は上記①、②をシリコン粗精製工程とする第1工程と、この第1工程で取出したシリコン鋳塊を別の無底るつぼ中で溶解し、予熱装置により温度勾配を制御しながら、一方向凝固させて連続的に取出す第2工程とから構成することによって、さらに高純度のシリコン鋳塊を製造することができる。

この場合、第1工程と第2工程の無底るつぼの鋳型を同軸に配設し、第2工程の鋳型の横断面積を第1工程の鋳型の横断面積より大きくし、第1工程と第2工程を連続的に速度調整しながら高純度シリコン鋳塊を製造するとさらに好適である。

本発明に用いる無底るつぼを第2図に示した。無底るつぼ20は誘導コイル21内に、複数に

分割された導電性の無底るつぼ分割片22を周方向に配設したものである。この中で材料23を溶解しながら順次下方に引き抜いて凝固させ、材料23を連続的に鋳塊24に鋳造することができる。この通常鋳造法によると、第2図(a)に示すように無底るつぼ20が周方向で複数に分割されていることから、誘導コイル21を流れる電流21aにより個々のるつぼ分割片22中に矢印で示したような電流22aが生じる。これにより、るつぼ20内の材料23中に矢印で示すような電流23aが生じ、材料23が加熱溶解されると共に、るつぼ分割片22中を流れる電流22aとの間に反発力が生じて材料23がるつぼ分割片22に対して非接触の状態に保持される。すなわち、材料23はるつぼの内面との間に隙間25を有する状態に保たれる。

#### 【作用】

以下に本発明方法を図面を参照しながら作用と共に説明する。

第1図は本発明を実施する装置の模式図で、本

発明の第1工程を実施する製造装置Aと、第2工程を実施する製造装置Bとを示している。

本発明ではシリコンの精製のみを目的として本発明を実施するには第1工程のみを独立に実施することもでき、第1図の製造装置Aのみを用いればよく、多結晶シリコン基板用の鋳塊を得るには第1、第2工程を連続して実施すると好適である。

本発明の第1工程は次のようにある。

水蒸気添加熱プラズマガスの発生装置1で発生したプラズマガスは溶融したシリコン浴6の浴面に吹付けられる。また、このシリコン浴6にはシリコン供給シート3を通して連続あるいは断続的に原料シリコン2が供給される。一方、シリコン浴6は周方向でスリットにより分割された無底の導電性鋳型4を有する無底るつぼ20中に保持され、供給された原料シリコン2は高周波コイル5に印加される高周波電力により発生する電磁力により、溶解する。

また、シリコン浴6は鋳型と非接触で保持され

る。この溶融シリコン浴6は下部からの冷却または放熱により下部から上方に向かって一方向に凝固し、凝固した部分7はガイドローラ8によって連続的に鋳型より取出される。

以上の第1工程において凝固したシリコン鋳塊7は、引き続き第2工程に入る。第2工程では第1工程と同様の鋳型4と高周波コイル5とからなる無底るつぼ20で第1工程から入るシリコン鋳塊7は連続的に溶解され、シリコン浴11を形成し、さらに下部からの冷却によりシリコンウエハ用鋳塊12を連続的に製造する。保熱ヒータ13は鋳塊12の冷却速度を制御する。

この第1工程と第2工程は各々を切り放して独立に実施することも可能である。第1図のように第1工程と第2工程との鋳型を同軸上で複数に配置すれば第1工程から出たシリコン鋳塊7を切断したり、ハンドリング時の汚染部分等を除去したりせず、経済的かつ効率よく実施することができる。このときには第2工程の鋳型の横断面積が第1工程の鋳型の横断面積より大きいことが必要で

あり、この場合の第1工程、第2工程でのシリコン鋳塊7、12の取出し速度（引抜き速度）の比はこの断面積比の逆数にとればよい。

上記方法では、第1工程において、供給された原料シリコン中の不純物中のB、P、Al、Cを水蒸気添加熱プラズマガスによる処理により気相としてシリコン浴6より除去する。Fe、Tiなどのプラズマ処理で除去できない不純物は鋳型下部よりシリコンが一方向に凝固する際に固液間の分配比にしたがって、溶融シリコン中に濃縮される。ここで用いるプラズマガスにはAr、He、H<sub>2</sub>が用いられるが、これに数%のH<sub>2</sub>Oガス、またはO<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>などの酸化性ガスおよびCaO、SiO<sub>2</sub>などの酸素含有物質の少なくとも1つ以上を添加することによって有利にシリコンの精製を行うことができる。また、この第1工程での溶解-凝固を続けて行くと、溶融シリコン浴6の中にFeやTiの不純物が次第に蓄積されてくるが、この場合には、一度不純物の蓄積した溶融シリコン浴6を凝固させ、鋳型4の下端付近

まで引き抜き、この上部に再び新しい原料シリコンを加えることで連続的に鋳造を実施することができる。不純物が濃縮されたゾーンは全工程終了後切断して除去すればよい。

以上のようなプロセスにより従来シリコンから除去することが難しいと言われていた、シリコン中のB、Al、Cも有效地に除去することができ、安価な不純物を多量に含むシリコンを容易に太陽電池用の高純度シリコンまで精製することができる。

また、第2工程は太陽電池用シリコン基板に適した凝固組織と特性を持つシリコンウエハ用鋳塊を製造する工程で、ここでは鋳塊の残部応力等を低減するため、凝固後の冷却を100°C/cm以下の温度勾配に制御するためのグラファイト導電性セラミックス等の発熱体を使用した保熱ヒータ13を設備する。通常結晶組織割御のため第2工程でのシリコン鋳塊の引抜き速度（=凝固速度）は第1工程のそれよりも小さくする必要があるため、連続では第2工程の鋳型断面積は第1工程の

それより大きくとる必要がある。

もちろん、この第2工程においても、第1工程と同様シリコン中の不純物の固液間分配による不純物除去効果を期待することができ、ここでも純度の向上を図ることができる。この方法は、通常不活性な雰囲気化で行うが、全体を減圧にすればさらに精製効果は上がる。

本発明方法で得られたシリコン鉄塊12はワイヤソー等により所定の厚さの基板にスライスされ、そのまま太陽電池用の多結晶基板として太陽電池製造工程に供給される。

以上の説明は本発明の基本的な態様を示したもので、第1工程に用いるプラズマ発生装置を移行型、非移行型のトーチにしてもよいし、また、同様のプラズマ状態の得られる直流アークを用いてもよい。

#### [実施例]

第1表は本発明を実施した時のシリコンの分析結果の一例である。第1図と同じ構造を有する実験装置でプラズマトーチは30kWの非移行型

トーチを用い、第1工程の鉄型は85×85mmの正方形の断面とし、第2工程の鉄型は120×120mmの正方形の断面とした。溶融している部分の量は各々2.5kg、5.6kgである。実験では第1表に示す不純物を含むシリコンを約2kg/hrで断続的に第1工程に添加しながらH<sub>2</sub>O:5%をArガスに添加した熱プラズマガスを上記トーチにて発生させ、シリコン浴面に吹付けた。

またこのとき第1工程でのシリコン鉄塊の取出し速度は2mm/minであり、第2工程でのシリコン鉄塊の取出し速度は1.00mm/minである。この時の冷却勾配を50°C/cmとするようグラファイト発熱体で予熱した。各工程で得られたシリコン鉄塊中の不純物含有量は、第1表に示したように、不純物濃度が1ppm以下のシリコンを得ることができた。

また、第2工程で得られる鉄塊の凝固組織は第3図に示すようであり、これをワイヤソーにより0.5mmの厚にスライスして得た、100×

100mmの多結晶基板を用いて太陽電池を製造したところAM1.5の条件で光電変換効率13%が得られた。

また、プラズマガスに酸素含有物質を添加しない場合にはシリコン中のBを低減することができず、十分な結果が得られなかつた。

#### [発明の効果]

本発明は太陽電池用多結晶シリコン基板の製造法にかかり、本発明により比較的不純物を多く含む安価な原料シリコンから直接、高純度が要求される太陽電池用シリコン基板を連続的に製造することができ、従来技術に比較して工程が極めて単純なため、労力、製造費用とも大幅に低減することができる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明方法を説明する実施例装置の模式縦断面図、第2図は無底るつばの説明図である。

1…プラズマガス発生装置

2…原料シリコン

第1表 シリコンの分析結果 (ppmW)

	B	P	Fe	Al	Ti	C
原料シリコン	8.0	40	150	100	50	10
第1工程のシリコン鉄塊	0.2	<0.1	0.1	0.1	<0.1	<1
第2工程のシリコン鉄塊	0.2	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<1

3…シリコン供給シート

4…鋳型

5…高周波コイル

6…シリコン浴

7…シリコン鋳塊

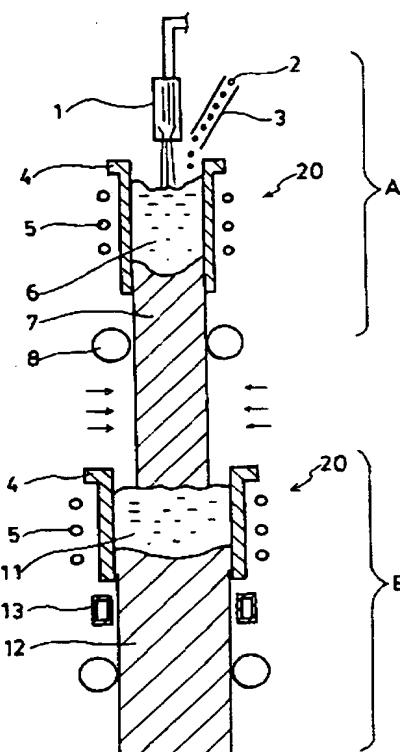
8…ガイドロール

11…シリコン浴

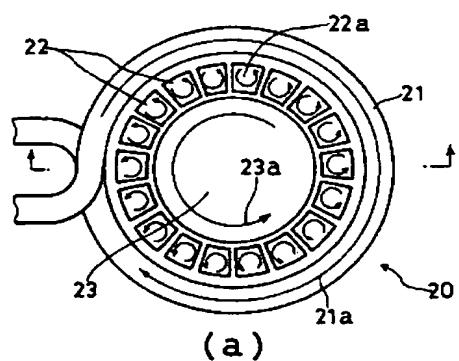
12…シリコン鋳塊

13…保熱ヒータ

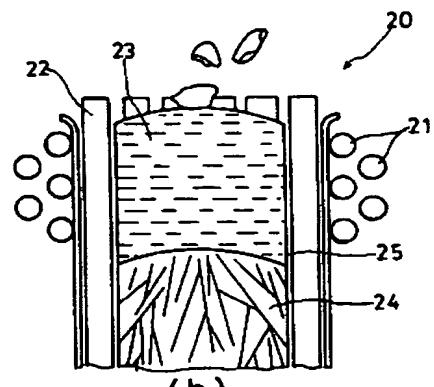
20…無底るつぼ



第1図



(a)



(b)

第2図